

水性丙烯酸系缔合型增稠剂的研究

杨超¹, 王云普², 刘汉功¹, 李成林¹, 石秀龙¹, 刘东杰²

(1. 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 西北师范大学高分子研究所, 兰州 730070;
2. 西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要:介绍了以丙烯酸、丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为单体, 采用反应型乳化剂, 经过乳液聚合, 制得了一种水性涂料用缔合型增稠剂。考察了丙烯酸和丙烯酸十二酯单体含量、乳化剂量对增稠剂增稠性能和黏度的影响。

关键词: N, N' - 二环己基碳二亚胺, 缔合型增稠剂, 丙烯酸, 丙烯酸十二酯

中图分类号: TQ630.49 文献标识码: A 文章编号: 1007-9548(2007)04-0017-03

Study on Waterborne Acrylate Associative Thickener

YANG Chao, WANG Yun-pu, LIU Han-gong, LI Cheng-lin, SHI Xiu-long, LIU Dong-jie

Abstract: A kind of associative thickener for waterborne coating is prepared by emulsion polymerization of acrylic, lauryl acrylate, methyl methacrylate and butyl acrylate as monomers and reactive emulsifier. The influence of the amount of acrylic, lauryl acrylate and emulsifier to the thickening ability and the viscosity of the emulsifier is described.

Key words: N, N' - dicyclohexylcarbodiimide, associative thickener, acrylic, lauryl acrylate

随着我国建筑业的日益发展和全民环保意识的增强, 具有无有机溶剂、火灾危险性小、易施工、施工现场易清理等优点的高性能、低污染的水性涂料将是我国建筑涂料的发展方向。

乳胶漆是以水为分散介质的一种水性体系, 黏度通常较低, 易造成颜料、填料的沉降, 不易于施工, 因此, 常需要加入一定量的增稠剂, 以保证乳胶漆的贮存稳定性及施工性能的发挥^[1]。目前市场上的增稠剂种类繁多, 其中最主要的有: 黏土、改性纤维素及其衍生物; 碱溶胀型聚丙烯酸酯类; 缔合型增稠剂类。与传统的增稠剂相比, 缔合型增稠剂以其优异的流变性能使涂料在施工中表现出涂膜丰满、防止流挂、流平性好等特点^[2]。在合成增稠剂中, 丙烯酸及其低烷基酯的共聚物乳液是一类高效增稠剂^[3]。由于这类增稠剂具有自身黏度低、增稠能力强、稳定性好、不易长霉等特点, 目前在国内外已广泛用于水基黏合剂和水性涂料、皮革及纸加工等工业, 并能代替天然纤维增稠剂, 已成为水性涂料中不可缺少的添加剂^[4]。

1 试验部分

1.1 主要原料

主要原材料见表 1。

表 1 试验用主要原材料名称、规格及产地

试验名称	规格	产地
丙烯酸	工业级	韩国
十二醇	分析纯	天津市光复精细化学研究所
丙烯酸丁酯	分析纯	天津市化学试剂二厂
甲基丙烯酸甲酯	分析纯	天津市化学试剂二厂
过硫酸铵	分析纯	西安化学试剂厂
碳酸氢钠	分析纯	成都化学试剂厂
3-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸钠 (AMPS)	工业级	美国
壬基酚系列乳化剂 NP40	工业级	沈阳荣泰化工制剂有限公司
阴离子乳化剂 CO-458	工业级	广州市众冠美贸易有限公司
N, N' - 二环己基碳二亚胺 DCC	化学纯	上海延长生化公司
对甲苯磺酸	化学纯	上海化学试剂公司

1.2 主要仪器

主要仪器有: Nicolet AVATAR 360 FT-IR; Waters 150C 型 GPC 仪; NDJ-1 型旋转黏度计; JEM-100SX 型 JEOL 电子显微镜。

1.3 丙烯酸十二酯的合成

不采用苯、甲苯等带水剂, 而用 N, N' - 二环己基

碳二亚胺的新型环保工艺制备丙烯酸十二酯。

在装有温度计、搅拌器、分水器和回流冷凝管的三口瓶中加入 36 g (0.5 mol) 丙烯酸, 111.6 g (0.6 mol) 十二醇, 8.8 g (6%, 占醇酸的质量分数, 下同), 对甲苯磺酸, 1.48 g (1%) DCC, 2.96 g (2%) 阻聚剂, 在 80~90 °C 保温 3 h 后, 用水泵减压抽提反应体系内生成的水, 继续反应 5 h, 其间不断将反应体系内生成的水移出。

将产物先经水洗, 再用 8% 的氢氧化钠溶液洗涤, 再次水洗至中性后用无水硫酸钠干燥后即得到丙烯酸十二酯, 用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪进行含量测定。C₁₅H₂₈O₂ 的元素分析结果(理论值): C% 为 74.21(74.95); H% 为 11.48(11.74)。

1.4 增稠剂的合成

将一定质量的丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸十二酯混合, 加入单体总质量 0.5% 的乳化剂 AMPS、CO-458、NP40, 并加入一定质量的水, 混合后配制成预乳化液。

在装有电动搅拌器、回流冷凝器、温度计及滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中, 依次加入去离子水、CO-458、NaHCO₃, 开动搅拌, 升温至 85 °C, 分别同时滴加引发剂过硫酸铵和预乳化液。控制温度于 80~85 °C, 滴加 2 h, 升温至 90 °C 继续反应 1 h, 降温至 45 °C, 过滤出料。

1.5 产品主要技术指标

外观为带蓝色萤光的白色乳液; 固含量为 40%; 黏度为 0.02~0.05 Pa·s(25 °C); pH 为 4~5; 贮存半年无沉淀、不分层。

1.6 乳胶漆的配制

按一般制漆方法配制固体含量为 50% 的漆样^[5]。

配料及用量见表 2。

表 2 乳胶漆的配料及用量

原料	用量/g	原料	用量/g
TiO ₂	16.0	防腐剂	0.05
高岭土	6.5	润湿剂	0.1
CaCO ₃	9.5	苯丙乳液	32.0
消泡剂	0.3	AMP-95	0.1
分散剂	0.5	成膜助剂	1.0
丙二醇	2.0	水	32.0

2 增稠剂的表征和测定

2.1 增稠剂红外光谱表征

将产品于 70 °C 真空干燥, 采用 Nicolet AVATAR 360 FT-IR 红外光谱仪对聚合物进行红外表征。

2.2 增稠剂相对分子质量的测定

将产品于 70 °C 真空干燥, 采用美国 Waters 150C

型 GPC 仪测定。测试条件: 溶剂四氢呋喃, 流速: 1.0 mL/min, 温度: 25 °C。

2.3 增稠性能的测定

准确称取苯丙乳液 3 g, 加入 197 g 蒸馏水, 在搅拌下滴入 3~4 滴氨水, 充分搅散即成 1.5% 的白浆。用 NDJ-1 型旋转黏度计 4 号转子在 6 r/min 转速下测定其黏度。

2.4 增稠剂乳液粒径的测定

乳液的平均粒径采用 JEM-100SX 型 JEOL 电子显微镜测定, 经磷钨酸进行染色处理, 然后直接测定, 加速电压为 100 kV 结果见图 1。

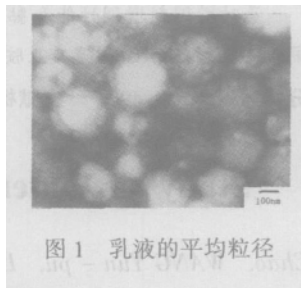


图 1 乳液的平均粒径

3 结果与讨论

3.1 增稠剂红外光谱分析

增稠剂红外光谱分析见图 2。

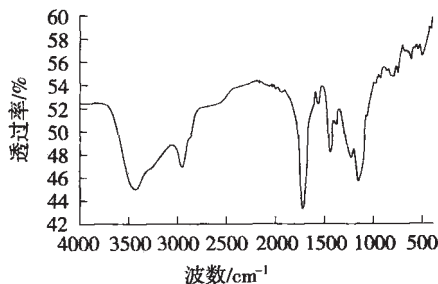


图 2 增稠剂红外光谱

在 3 439 cm⁻¹ 处出峰说明有缔合的—OH; 在 2 961 cm⁻¹、2 879 cm⁻¹ 处出峰说明有—CH₃、—CH₂—; 在 3 300⁻¹~3 000 cm⁻¹ 和 1 690⁻¹~1 590 cm⁻¹ 处没有出峰说明 C=C 双键全部参与了反应 聚合反应完全。

3.2 增稠能力测定

3.2.1 引发剂用量对增稠剂黏度的影响

引发剂用量对增稠剂黏度的影响见图 3, 随着引发剂用量的增加, 增稠剂黏度下降。这是因为引发剂用量增加, 生成的初级自由基数量增多, 引发速率增大, 生成的聚合物相对分子质量下降, 从而使黏度下降; 另一方面, 引发剂用量增加, 反应加剧, 链转移也会导致聚合物交联密度的增大, 从而使黏度下降。

3.2.2 疏水共聚单体用量对增稠剂性能的影响

1#, 2#, 3# 产品中, 丙烯酸十二酯的含量分别占单体

总量的4%、3%、2%。图4为共聚单体丙烯酸十二酯用量对增稠性能的影响。由图4可见,随着丙烯酸十二酯的引入,白浆黏度增加,当丙烯酸十二酯质量分数为4.0%时(对单体总质量而言),黏度增至最大。这是由于丙烯酸十二酯中含有较长的烷基(C₁₂),疏水性很强,当其在水中达到一定含量时,随着聚电解质链段的伸展,分子链间的疏水基团发生缔合,形成部分以微胶束为物理交联点的聚合物网络,因而增稠能力增加。但是,随着聚合物主链中疏水基团的增多,聚合物分子链内缔合的几率也会增加,使聚合物链段不能充分伸展而呈蜷曲状态。另外,由于疏水基团增多,使聚合物亲水性减弱,由静电排斥引起的分子链伸展减弱,从而使黏度下降。

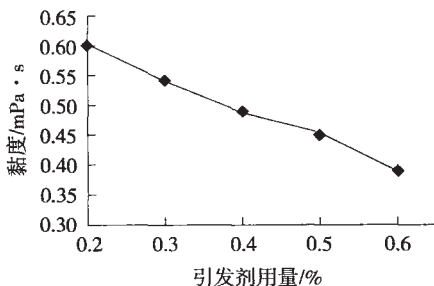


图3 引发剂用量对黏度的影响

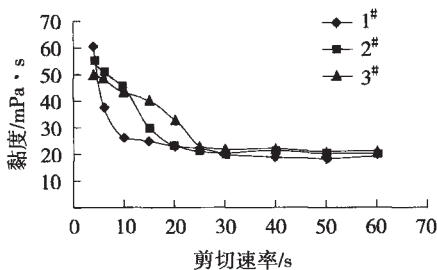


图4 丙烯酸十二酯用量对增稠性能的影响

3.3 增稠剂相对分子质量的测定

增稠剂的相对分子质量必须达到10万以上,否则,分子链过短而不能形成足够的以微胶束为物理交联点的聚合物网络^[6]。增稠剂的相对分子质量见表3,增稠剂的凝胶色谱见图5。

表3 增稠剂的相对分子质量

M_n	M_w	M_p	M_z	$M_z + 1$	聚合分散度
140 340	328 516	190 344	712 540	1 167 709	2.340855

由图5可知,所合成的增稠剂相对分子质量已达到10万以上,具备作为增稠剂使用的条件。

4 结语

(1)引发剂用量直接影响到水性涂料用缔合型增稠剂的黏度,引发剂用量增加,生成的初级自由基数

量增多,引发速率增加,生成的聚合物相对分子质量下降,从而使黏度下降;另一方面,引发剂用量增加,反应加剧,链转移也会导致聚合物交联密度增大,从而使黏度下降。因此,综合考虑,当引发剂用量为0.4%时较好。

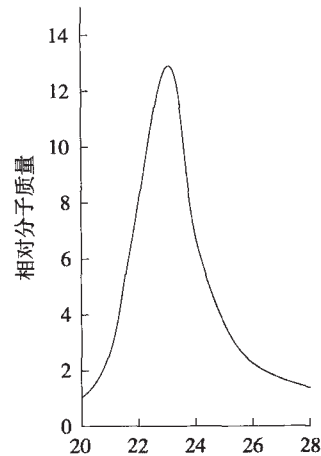


图5 增稠剂的凝胶色谱

(2)丙烯酸十二酯为缔合功能单体,疏水基团含量过高,使聚合物亲水性减弱,由静电排斥引起的分子链伸展减弱,从而使黏度下降;疏水基团含量过低,形成部分以微胶束为物理交联点的数量减少,因而增稠能力欠佳。因此,丙烯酸十二酯用量为单体质量的4%时,产品的增稠性能最好。

参考文献:

- [1] 姜光伟,李云东,郭金山,等. 聚醚聚氨酯增稠剂的合成及性能研究[J]. 兰州大学学报, 2005(41): 202-204.
- [2] 马虹,王壮坤,张立新. 水系增稠剂的研制[J]. 辽宁化工, 1997(26): 132-134.
- [3] 申巨才. 自交联型共聚乳液的制备和研究[J]. 化学与粘合, 1992(1).
- [4] 侯笃冠,何平,谢洪泉. 高性能阴离子型增稠剂的合成及其性能研究[J]. 精细石油化工, 2001(7): 25-28.
- [5] 周艳,丁正学. 建筑涂料用苯丙乳液的研制[J]. 胶体与聚合物, 2005(2): 9-10.
- [6] 城清和,太田 晶久. 水性涂料用添加剂第3讲[J]. 涂料工业, 2003(8): 58-59.

收稿日期: 2006-12-26

作者简介: 杨超,男(1982-),在读硕士,2004年毕业于兰州大学化学化工学院,现就读于西北师范大学生态环境高分子材料教育部重点实验室高分子专业,主要研究方向: 涂料、黏合剂、涂料助剂及不对称催化。